

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-158333

(43)公開日 平成10年(1998)6月16日

(51)Int.Cl.<sup>®</sup>  
C 0 8 F 36/06  
4/70

識別記号

F I  
C 0 8 F 36/06  
4/70

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-337694

(22)出願日 平成8年(1996)12月4日

(71)出願人 000004178  
ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 柴田 昌宏  
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 松本 熊一  
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 白井 重隆

(54)【発明の名称】 1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造方法

## (57)【要約】

【課題】 特定の触媒系を使用し、特定の化合物を含む重合溶媒を使用することにより、重合溶媒の取り扱いが常温・常圧で可能であり、また比較的高い温度で重合でき、さらに生成する重合体を容易に分離回収できる、1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 1, 3-ブタジエン系化合物を、(A)コバルト化合物、(B)ホスフィン化合物、ならびに(C)メチルアルミニノキサンおよび/またはトリメチルアルミニウムと水との反応生成物を含む触媒の存在下で、ケイ素原子を含有する化合物を含む重合溶媒を使用して重合し、1, 2-ポリブタジエン系重合体を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 3-ブタジエン系化合物を、(A)コバルト化合物、(B)ホスフィン化合物、ならびに(C)メチルアルミニオキサンおよび/またはトリメチルアルミニウムと水との反応生成物を含む触媒の存在下で、ケイ素原子を含有する化合物を含む重合溶媒を使用して重合することを特徴とする1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造方法に関する。さらに詳細には、1, 2-ビニル結合(以下、単に「ビニル結合」という)含量が高く、結晶性を有し、かつ融点が制御された、1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】適度な結晶化度に制御した1, 2-ポリブタジエンは、結晶性に富んだ領域と非晶性部とからなる構造を有するため、熱可塑性エラストマーとしての機能だけでなく、分子中に化学反応性に富んだ炭素-炭素二重結合を有しているため、従来の加硫ゴムや架橋密度を高めた熱硬化性樹脂の機能も有する。また、この1, 2-ポリブタジエンは、優れた加工性を有することから、他の樹脂や熱可塑性エラストマーの改質剤、医療用高分子材料として展開されている。

## 【0003】

1, 3-ブタジエン系化合物を、(A)コバルト化合物、(B)ホスフィン化合物、および(C)メチルアルミニオキサンあるいはトリメチルアルミニウムと水との反応生成物からなる触媒系を使用して重合する1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造方法は、既に知られるところである(特公昭44-32425号公報、特公昭61-27402号公報、特開平4-331213号公報)。

## 【0004】

しかし、溶液重合の手法では、結晶性の高い、および/または分子量の高い分子特性の重合体を製造すると、溶液粘度が極めて高くなり、攪拌が困難となって、重合熱の除熱、溶媒の除去、移送にも問題がある。そのため、重合系の生産性を犠牲にすることになる。これを解決するためには、重合溶媒中でスラリーを形成させて重合することが示されている(特開平6-116318号公報)。当該公報では、使用できる溶媒として、炭素数2~6の脂肪族炭化水素が記載されている。しかし、これらの溶媒を使用してスラリー重合を行うためには、重合反応の温度を低くして重合体の溶解性を低下させるか、もしくは溶解性パラメーターの低い炭素数2~4の低沸点の溶媒を高圧下で使用する必要がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技

術の課題を背景になされたもので、(A)コバルト化合物、(B)ホスフィン化合物、ならびに(C)メチルアルミニオキサンおよび/またはトリメチルアルミニウムと水との反応生成物からなる触媒系を使用し、特定の化合物を含む重合溶媒を使用することにより、溶媒の取り扱いが常温・常圧で可能であり、また比較的高い温度で重合でき、さらに生成する重合体を容易に分離回収できる、1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、1, 3-ブタジエン系化合物を、(A)コバルト化合物、(B)ホスフィン化合物、ならびに(C)メチルアルミニオキサンおよび/またはトリメチルアルミニウムと水との反応生成物を含む触媒の存在下で、ケイ素原子を含有する化合物を含む重合溶媒を使用して重合することを特徴とする1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造方法を提供するものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明に使用される1, 3-ブタジエン系化合物の具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソブレン、1, 3-ペンタジエン、ミルセンなど、およびこれらの混合物を挙げることができる。好ましい具体例としては、1, 3-ブタジエン、あるいは1, 3-ブタジエンを90モル%以上含む上記の混合物であり、特に好ましい具体例は1, 3-ブタジエンである。

【0008】本発明の触媒に使用される(A)コバルト化合物は、コバルトの無機塩、コバルトの有機酸塩、およびコバルトの1, 3-ジケトン錯体である。コバルトの無機塩の具体例としては、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルト、硝酸コバルトなどを挙げることができる。コバルトの有機酸塩の具体例としては、2-エチルヘキサン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、安息香酸コバルト、オレイン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどを挙げることができる。コバルトの1, 3-ジケトン錯体の具体例としては、コバルト(II)アセチルアセトン、コバルト(III)アセチルアセトンなどを挙げることができる。(A)コバルト化合物の好ましい具体例としては、塩化コバルト、臭化コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、コバルト(III)アセチルアセトンを挙げができる。特に好ましい具体例は、塩化コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルトである。

【0009】本発明の触媒に使用される(B)ホスフィン化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-テトラフェニルフェニル)ホスフィン、トリス(4-ドデシルフェニル)ホスフィン、トリス(4-クロロフェニル)ホス

イン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシ-3,5-ジメチル)ホスフィンなどを挙げることができる。(B)ホスフィン化合物の好ましい具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシ-3,5-ジメチル)ホスフィンを挙げることができる。特に好ましい具体例は、トリフェニルホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィンである。

【0010】本発明の触媒に使用される(C)成分のうち、メチルアルミニノキサンは、通常、トリメチルアルミニウムと硫酸銅5水和物などの結晶水含有無機化合物中の水との反応生成物として得られる(特開昭58-19309号公報)。また、(C)成分のうち、トリメチルアルミニウムと水との反応生成物は、トリメチルアルミニウムの不活性有機溶媒溶液に、水を、蒸気、霧、ミスト、溶液、分散液または乳化液などの状態で接触、混合して得ることができる。ここで、上記不活性有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、ペントン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、塩化メチレンなどの塩素化炭化水素、およびこれらの混合物を挙げができる。また、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類も、単独、あるいは併用して使用できるが、重合に使用する際には、炭化水素、あるいは塩素化炭化水素溶媒と置換しておく必要がある。

【0011】トリメチルアルミニウムと水との反応比率は、通常、水/A1原子のモル比で、0.3~1.2、好ましくは0.5~1.0である。トリメチルアルミニウムと水との反応温度は、通常、-80°C~50°C、好ましくは-20~10°Cである。さらに、接触、混合が終了したのち、60°C~200°C、好ましくは80°C~150°Cで加熱熟成してもよい。得られるトリメチルアルミニウムと水との反応生成物は、濃縮して使用しても、乾固して使用しても、乾固後、他の溶媒で溶液としても使用しても、またそのまま使用してもよい。

【0012】なお、本発明において使用される触媒の使用量は、(A)コバルト化合物では、1,3-ブタジエン系化合物/コバルト原子(モル)比として、通常、3,000~150,000、好ましくは5,000~100,000、特に好ましくは10,000~60,000である。3,000未満では、重合体中に含まれる触媒残量が多くなり、物性の低下を招く。一方、150,000を超えると、重合活性が低下する。また、(B)ホスフィン化合物の使用量は、(A)コバルト化合物のコバルト原子に対するリン原子比(P/C<sub>o</sub>)として、通常、0.3~5、好ましくは0.5~3、特に好ましくは1~2.5である。0.3未満では、得られ

る重合体のビニル結合含量が低下する。一方、5を超えると、重合活性が低下する。さらに、(C)成分の使用量は、(A)コバルト化合物のコバルト原子に対するアルミニウム原子の原子比(A1/C<sub>o</sub>)として、通常、5~500、好ましくは10~200、特に好ましくは20~100である。5未満では、重合活性が低下する。一方、500を超えると、重合体中に含まれる触媒残量が多くなり、物性の低下を招く。

【0013】本発明に使用される触媒は、触媒成分を任意の順序で、不活性有機溶媒中で混合することによって調製される。不活性有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、ペントン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素、およびこれらの混合物を挙げができる。

【0014】なお、触媒は、これを本発明の1,3-ブタジエン系化合物を主成分とする共役ジエンに接触させる前に、あらかじめ各成分を混合して調製しておいてもよく、また重合反応器中で共役ジエンの存在下で各成分を混合して調製することもできる。さらには、(A)成分と(B)成分は、あらかじめ反応を行い、有機コバルト錯体として使用することもできる。有機コバルト錯体としては、例えばコバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド、コバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジプロマイド、コバルトビス[トリス(3-メチルフェニルホスフィン)]ジクロライド、コバルトビス[トリス(3-メチルフェニルホスフィン)]ジプロマイドなどを挙げができる。

【0015】次に、本発明の重合溶媒に含まれる、ケイ素原子を含有する化合物としては、通常のシリル化炭化水素化合物に加え、ケイ素-酸素-ケイ素結合を有するシロキサン化合物、ケイ素-ケイ素結合を有するジシラン化合物などを挙げができる。ここで、ケイ素原子を含有する化合物を溶解度パラメーターで表示すると、7.0未満が好ましく、さらに5.0~6.9が好ましい。また、ケイ素原子を含有する化合物の沸点は特に限定されるものではないが、25°C~200°Cが好ましい。

【0016】ケイ素原子を含有する化合物の具体例としては、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、3-フェニルヘプタメチルトリシロキサン、3-(3,3-トリフルオロプロピル)ヘプタメチルトリシロキサン、ペンタメチルジシロキサン、ビニルペンタメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシランなど、およびこ

これらの混合物を挙げることができる。好ましい具体例としては、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルシリコトリシロキサン、オクタメチルシリクロテトラシロキサン、およびこれらの混合物を挙げることができる。特に好ましい具体例は、ヘキサメチルジシロキサンである。

【0017】本発明の重合溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、およびこれらの混合物を併せて使用することも可能である。使用量としては、ケイ素原子を含有する化合物に対して、0~50重量%、好ましくは、0~20重量%である。50重量%を超えると、重合体の溶解性が増し、良好なスラリー状態を得ることが困難となる。

【0018】重合温度は、通常、10°C~80°Cであり、好ましくは、15°C~60°C、特に好ましくは20~50°Cである。重合反応は、回分式でも、連続式でもよい。なお、重合溶媒中の単量体濃度は、通常、5~80重量%、好ましくは10~50重量%である。また、重合体を製造するためには、本発明の触媒、および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水、あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくすよう配慮が必要である。重合反応が所望の段階まで進行したら、反応混合物をアルコールなどの重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで通常の方法に従って生成重合体を分離、洗浄、乾燥して目的の1,2-ポリブタジエン系重合体を得ることができる。

【0019】本発明の製造方法によって得られる1,2-ポリブタジエン系重合体は、ビニル結合含量が80%以上、好ましくは85%以上である。また、本発明で得られる1,2-ポリブタジエン系重合体の融点は、好ましくは60°C~130°C、特に好ましくは90°C~125°Cである。本発明で得られる1,2-ポリブタジエン系重合体の分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、 $10^4$ ~ $10^6$ である。 $10^4$ 未満では、強度的に劣り、一方 $10^6$ を超えると、加工性が劣るようになる。

【0020】本発明により得られる1,2-ポリブタジエン系重合体は、単独で、または他の合成ゴムもしくは天然ゴムとブレンドし、原料ゴムとして配合して、さらに必要ならばプロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、および加硫促進剤などの通常のゴム配合剤を加えてゴム組成物として加硫することにより、機械的特性、および耐摩耗性が要求される用途、例えばタイヤ、ホース、ベルト、スポンジ、履物素材、シート、チューブ、包装材、樹脂改質剤、感光性材料、その他の各種工業用品に使用することができる。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて、さらに具体

的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中、%は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種の測定は、下記の方法によった。ビニル結合含量は、赤外吸収スペクトル法（モレロ法）により測定した。融点は、DSC（示差走査熱量計）を使用し、ASTM D3418に準じて測定した。重量平均分子量は、GPC（ゲルパーキエーションクロマトグラフィー）を使用し、テトヒドロフラン溶媒中、40°Cで測定し、ポリスチレン換算分子量として求めた。

【0022】実施例1（1,3-ブタジエンの重合）  
乾燥チッ素雰囲気中で、内容積100mLの耐圧ビンに、ヘキサメチルジシロキサン60mL、1,3-ブタジエン10gを入れ、メチルアルミニオキサンの10%トルエン溶液（1.63モル/リットル）0.19mL、コバルトビス（トリフェニルホスフィン）ジクロライドの塩化メチレン溶液（0.02モル/リットル）0.31mLを加え、30°Cで60分間重合した。重合体は、析出した。反応停止は、停止剤として2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを含む少量のメタノールを反応系に加えることによって行った。次いで、重合体をろ別し、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを含むメタノールを使用し、重合体を洗浄した。40°Cで真空乾燥し、収量から重合体収率を求めた。結果を表1に示す。

【0023】比較例1

実施例1と同様の手法を用いて、重合溶媒としてヘキサンを使用して、1,3-ブタジエンの重合を行った。重合体は、崩壊状態となった。反応停止は、停止剤として2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを含む少量のメタノールを反応系に加えることによって行った。次いで、凝固剤として、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを含むメタノールを使用し、重合体を分離させた。ろ別回収後、40°Cで真空乾燥し、収量から重合体収率を求めた。結果を表1に示す。

【0024】実施例2~4

実施例1と同様の手法を用いて、表1に示す重合溶媒、触媒、温度条件を使用して、重合反応、および重合体の回収を行った。結果を表1に示す。

【0025】実施例5

トリメチルアルミニウムと水との反応；乾燥チッ素雰囲気中で、ジムロート冷却管、ガス導入管を取り付けた、内容積100mLの三つ口フラスコに、トリメチルアルミニウムの1.07モル/リットルn-ヘキサン溶液10mL、トルエン40mLを加え、-10°Cとした。水0.096gを乾燥したチッ素ガス流で蒸発させながら、トリメチルアルミニウム溶液に導入した。水が全て蒸発したのち、該溶液を室温（25°C）まで自然に昇温した。このときのアルミニウム原子と水の比率は、モル比で、水/A=0.50であった。次いで、100°C

の油浴で2時間加熱し、反応生成物の溶液を得た。この溶液のアルミニウム原子含有量は、0.21モル／リットルであった。

1, 3-ブタジエンの重合：上記反応生成物の溶液1.47mlを、メチルアルミニノキサンの10%トルエン溶液0.19mlに代えて、実施例1に従って重合を行った。結果を表1に示す。

【0026】比較例2～4

比較例1と同様の手法を用いて、表1に示す重合溶媒、触媒、温度条件を使用して、重合反応、および重合体の回収を行った。結果を表1に示す。表1から明らかのように、常温・常圧で取り扱える炭化水素系溶媒では、重合系が均一、あるいは膨潤状態となりやすく、重合体の分離は凝固によらなければならないことが分かる。

【0027】

【表1】

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4
重合溶媒； *ヘキサメチルジシロキサン *デカメチルデトラシロキサン *オクタメチルシクロテトラシリコサン *ヘキサン *ペンタン 触媒(*1)；	○ -	○ -	- ○	- ○	○ -	- -	- -	- -	- -
重合温度(℃) 収率(%)	30 87	50 82	30 83	30 85	30 86	30 90	50 86	30 89	50 85
重合後の状態	スラリー スラリー	スラリー スラリー	スラリー スラリー	スラリー スラリー	スラリー スラリー	膨潤 膨潤	均一 均一	膨潤 膨潤	膨潤 膨潤
ビニル結合含量 (%) 融点(℃) 重量平均分子量 (×10 <sup>4</sup> )	92 101 9.2	93 103 13.2	92 103 9.5	91 101 9.1	92 102 9.4	93 109 9.5	91 96 8.6	93 112 10.3	92 108 14.5

【0028】\*1)触媒a；コバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド/メチルアルミニノキサン、1, 3-ブタジエン/C<sub>o</sub>=30, 000(モル比)、A<sub>1</sub>/C<sub>o</sub>=50(原子比)  
触媒b；2-エチルヘキシル酸コバルト/トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン/メチルアルミニノキサン、1, 3-ブタジエン/C<sub>o</sub>=10, 000(モル比)、P/C<sub>o</sub>=2.5(モル比)、A<sub>1</sub>/C<sub>o</sub>=100(原子比)  
触媒c；コバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド/トリメチルアルミニウムと水との反応生成物、1, 3-ブタジエン/C<sub>o</sub>=30, 000(モル

比)、A<sub>1</sub>/C<sub>o</sub>=50(原子比)

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、1, 3-ブタジエン化合物を、(A)コバルト化合物、(B)ホスフィン化合物、ならびに(C)メチルアルミニノキサンおよび/またはトリメチルアルミニウムと水との反応生成物を含有する触媒系を使用して、ケイ素原子を含有する化合物を含む重合溶媒を使用して重合することにより、重合溶媒の取り扱いが常温・常圧で可能であり、比較的高い温度で重合でき、重合体を重合溶媒より分離しやすい1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造方法を提供することができる。